

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

**UTJECAJ TEMPERATURE SINTERIRANJA NA
MIKROSTRUKTURU ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Matija Martinko

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

**UTJECAJ TEMPERATURE SINTERIRANJA NA
MIKROSTRUKTURU ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Voditelj rada:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Matija Martinko

Zagreb, 2009.

Izjava

Izjavljujem da sam završni rad na temu " Utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade završnog rada pružila mi je mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković i laborantica gospođa Nada Varga.

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.1.	DEFINICIJA I PODJELA KERAMIČKIH MATERIJALA	2
2.2.	PODJELA TEHNIČKE KERAMIKE	3
2.3.	ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA (Al_2O_3)	5
2.4.	POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE	8
2.4.1.	Oblikovanje	10
2.4.2.	Sinteriranje	11
2.5.	KERAMOGRAFIJA	15
2.5.1.	Priprema uzorka za keramografiju	15
2.5.1.1.	Uzimanje uzoraka rezanjem	17
2.5.1.2.	Zalijevanje uzoraka u polimerni materijal	17
2.5.1.3.	Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje	18
2.5.1.4.	Analiza uzoraka nakon poliranja	18
2.5.1.5.	Nagrizanje	20
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1.	ODREĐIVANJE GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANIH UZORAKA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE	21
3.1.1.	Sinteriranje uzoraka aluminij oksidne keramike	22
3.2.	PRIPREMA SINTERIRANOG UZORKA ZA KERAMOGRAFIJU	23
3.2.1.	Zalijevanje uzorka	24
3.2.2.	Brušenje	24
3.2.3.	Poliranje	24
3.3.	ODREĐIVANJE UDJELA POROZNOSTI	25
3.4.	MIKROSTRUKTURA ALUMINIJ OKSIDNE KERAIKE	25
4.1.	REZULTATI ODREĐIVANJA GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE	26
4.2.	REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA POROZNOSTI	33
4.3.	REZULTATI ODREĐIVANJA VELIČINE ZRNA	37
5.	ZAKLJUČCI	39
6.	LITERATURA	40

Sažetak

U radu su korišteni uzorci aluminij oksidne keramike koji su oblikovani u obliku valjčića hladnih izostatičkim prešanjem. Sirovcima je izmjerena masa, volumen i dimenzijska gustoća. Potom su sirovci sinterirani na temperaturi od 1550, 1600 i 1650 °C u električnoj peći u svrhu određivanja utjecaja temperature sinteriranja na mikrostrukturu: poroznost i veličinu kristalnog zrna.

Sinteriranim uzorcima određena je masa, volumen i dimenzijska gustoća. Rezultati navedenih mjerenja pokazali su da se gustoća uzoraka aluminij oksidne keramike povećala nakon sinteriranja. Također je zabilježen i gubitak mase nakon sinteriranja. Gubitak mase pripisuje se izgaranju organskih aditiva tijekom sinteriranja.

Nakon zalijevanja uzoraka u polimernu masu, brušenja te poliranja određen je udio pora. Nakon toplinskog nagrizanja uzorcima je određena i veličina kristalnog zrna metodom kruga i crte.

Rezultati mjerenja pokazali su da se mikrostrukturni parametri (poroznost i veličina kristalnog zrna) vrlo malo mijenjaju s promjenom temperature sinteriranja od 1550, 1600 i 1650 °C.

Popis oznaka i mjernih jedinica

V_f	udio određene faze, [%]
P_f	broj točaka koje leže na traženoj fazi
P_u	ukupni broj točaka
n_u	zrna unutar kruga
n_k	broj zrna na krugu
N	broj zrna po mm ²
G	veličina zrna
M	povećanje
V	volumen valjka
ρ	gustoća, [g/cm ³]
h	visina valjka, [mm]
π	Ludolfov broj
Δm	gubitak mase, [g, %]

Popis slika

Slika 1. Aluminijeve oksidna keramika.....	2
Slika 2. Aluminijeva oksidna keramika.....	2
Slika 3. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2].....	6
Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2].....	7
Slika 5. Utjecaji na mikrostrukturu [2].....	8
Slika 6. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje).....	10
Slika 7. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1].....	12
Slika 8. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [5].....	13
Slika 9. Suho sinteriranje [5].....	14
Slika 10. Mokro sinteriranje [5].....	14
Slika 11. Dijagram tijeka pripreve uzorka za keramografiju [1].....	16
Slika 12. Zalijevanje uzoraka: a) uzorak u masi, b) ulijevanje na toplo i c) ulijevanje na hladno [3].....	18
Slika 13. Pomična mjerka i pripravak za sinteriranje.....	21
Slika 14. Vaga Ohaus Analytical plus.....	22
Slika 15. Prikaz promjene volumena uzorka nakon sinteriranja.....	29
Slika 16. Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike A ₁ pod povećanjem 200 X.	34
Slika 17. Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike B ₁ pod povećanjem 200 X.....	35
Slika 18. Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike C ₁ pod povećanjem 200 X.....	36

Popis tablica

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera.....	5
Tablica 2. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2].....	9
Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1].....	13
Tablica 4. Parametri brušenja.....	24
Tablica 5. Parametri poliranja	25
Tablica 6. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al_2O_3).....	26
Tablica 7. Izmjerene vrijednosti dimenzija sirovaca aluminij oksidne keramike.....	27
Tablica 8. Prikaz vrijednosti volumena, mase i gustoće pojedinih uzoraka sirovaca.....	28
Tablica 9. Izmjerene vrijednosti dimenzija sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike.....	30
Tablica 10. Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike.....	31
Tablica 11. Prikaz gubitka mase uslijed sinteriranja.....	32
Tablica 12. Udio poroziteta u pojedinim uzorcima.....	33
Tablica 13. Rezultati ispitivanja veličine zrna metodom crte.....	37
Tablica 14. Rezultati ispitivanja veličine zrna metodom kruga	38

1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe oksidne keramike je aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika.

Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Mikrostruktura svih tehničkih materijala pa tako i tehničke keramike utječe na cijeli niz svojstava među kojima su mehanička, tribološka, korozijska, toplinska, električka i dr. Znanstvena istraživanja često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. U ovom radu ispitat će se utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturne parametre: poroznost i veličinu kristalnog zrna.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. DEFINICIJA I PODJELA KERAMIČKIH MATERIJALA

Keramički materijali su anorganski i nemetalni čvrsti spojevi, koji postižu svoja tipična svojstva pod utjecajem visoke temperature ili ponekad pod utjecajem temperature i tlaka [1]. Takvi čvrsti spojevi uključuju barem dva elementa pod uvjetom da je barem jedan od njih nemetal.

Naziv potječe od grčke riječi (*κεραμος*) *keramos* što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Anglosaksonski jezici pod pojmom 'ceramics' podrazumijevaju uz keramiku i staklo, emajl, staklokeramiku te anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). [2]

Keramička industrija u Njemačkoj dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu keramiku (granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm) i na finu keramiku (ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom, neovisno o materijalu) [2].

U grubu keramiku ubraja se opeka i ostali uobičajeni vatrostalni materijali. U sitnozrnatu, odnosno, finu keramiku ubrajaju se keramika za kuhinjsko posuđe, keramika za sanitarije, ukrasna keramika te zidne i podne pločice. Najvažniji predstavnik fine keramike je tehnička keramika. Tehnička keramika je skupni naziv za sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Takva keramika se opisuje različitim pojmovima poput visokokvalitetne keramike, konstrukcijske, industrijske, inženjerske, funkcionalne, rezne keramike, elektrokeramike i biokeramike [2].

Primjeri proizvoda od aluminij oksidne keramike prikazani su na slikama 1 i 2.



Slika 1. Aluminijeva oksidna keramika.



Slika 2. Aluminijeva oksidna keramika.

2.2. PODJELA TEHNIČKE KERAMIKE

Tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

Konstrukcijska keramika (inženjerska keramika) podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- silikatna keramika,
- neoksidna keramika,
- oksidna keramika.

SILIKATNA KERAMIKA je najstarija vrsta keramike. Ona je najzahvalnija po pitanju cijene te je i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog brojnih proizvodnih zahtjeva koje zadovoljava. Glavne sirovine kod njezine proizvodnje su glina, kaolin i talk. U silikatnu keramiku se ubrajaju porculan, steatit, kordijerit i mulit. Primjena ove keramike je u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda [2].

NEOKSIDNA KERAMIKA je skupan naziv za keramičke materijale na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. U ovu skupinu se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita. Najvažniji predstavnici ove skupine su silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijev nitrid, bor nitrid i bor karbid. Najčešća primjena neoksidne keramike je pri visokim temperaturama (dijelovi turbina i motora, dijelovi filtera i izmjenjivača topline). Koristi se kod alata za izvlačenje žica i cijevi te kod dijelova pumpi za agresivne medije u kemijskoj industriji i kod lonaca u metalurgiji za taljenje aluminijevih i bakrenih legura [4].

OKSIDNA KERAMIKA obuhvaća grupu materijala čiji sastav su uglavnom jednokomponentni i jednofazni metalni oksidi. Oksidna keramika ima izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine, visokog stupnja čistoće, proizvode se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura. Predstavnici jednokomponentnih sustava su aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid i titanov oksid. Višekomponentni sustavi dijele se na miješanu oksidnu keramiku (aluminijev titanat, olovni cirkonij titanat [piezokeramika]) i na kompozitnu keramiku (aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom). Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, ali se primjenjuje i u neelektrične svrhe, na primjer, u industriji papira ili tekstilnoj industriji.

2.3. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA (Al_2O_3)

Aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu [4]. Najčešće se primjenjuje keramika s udjelom aluminijeva oksida Al_2O_3 u rasponu od 80% do 99 %. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

Usporedba svojstava tehničke keramike sa svojstvima metala i polimera prikazana je u Tablici 1.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera.

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↑↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↑↓	↑	↓
↑ Tendencija k višim vrijednostima ↓ Tendencija k nižim vrijednostima			

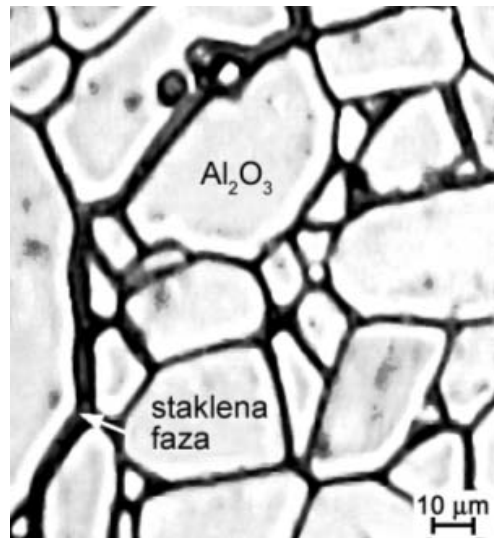
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronici za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantante,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (slike 3 i 4).



Slika 3. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2].

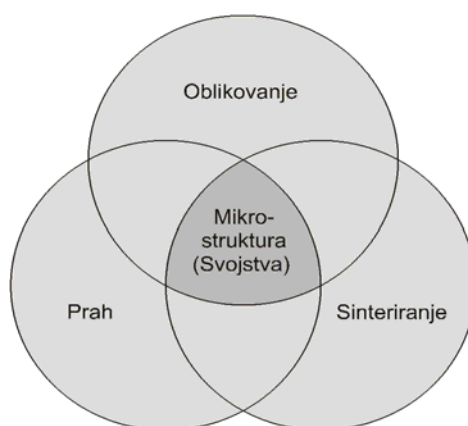


Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2].

Dakle, aluminijeva oksidna keramika razlikuje se od ostalih materijala po sljedećim svojstvima: visoka gustoća, niska žilavost, visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost abrazijskom trošenju, otporna prema djelovanju agresivne okoline, osim ograničene otpornosti prema lužinama, dobar električni izolator, niska otpornost toplinskom umoru i niska cijena sirovine. [3]

2.4 POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE

Proizvodnja tehničke keramike je proces koji se odvija u nekoliko faza. Svaka od tih faza je ključna za svojstva koja će keramika u konačnici sadržavati. Na slici 3 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [2].



Slika 5. Utjecaji na mikrostrukturu [2].

U cjelokupnom kompleksnom procesu proizvodnje, određeni prah, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava proizvoda.

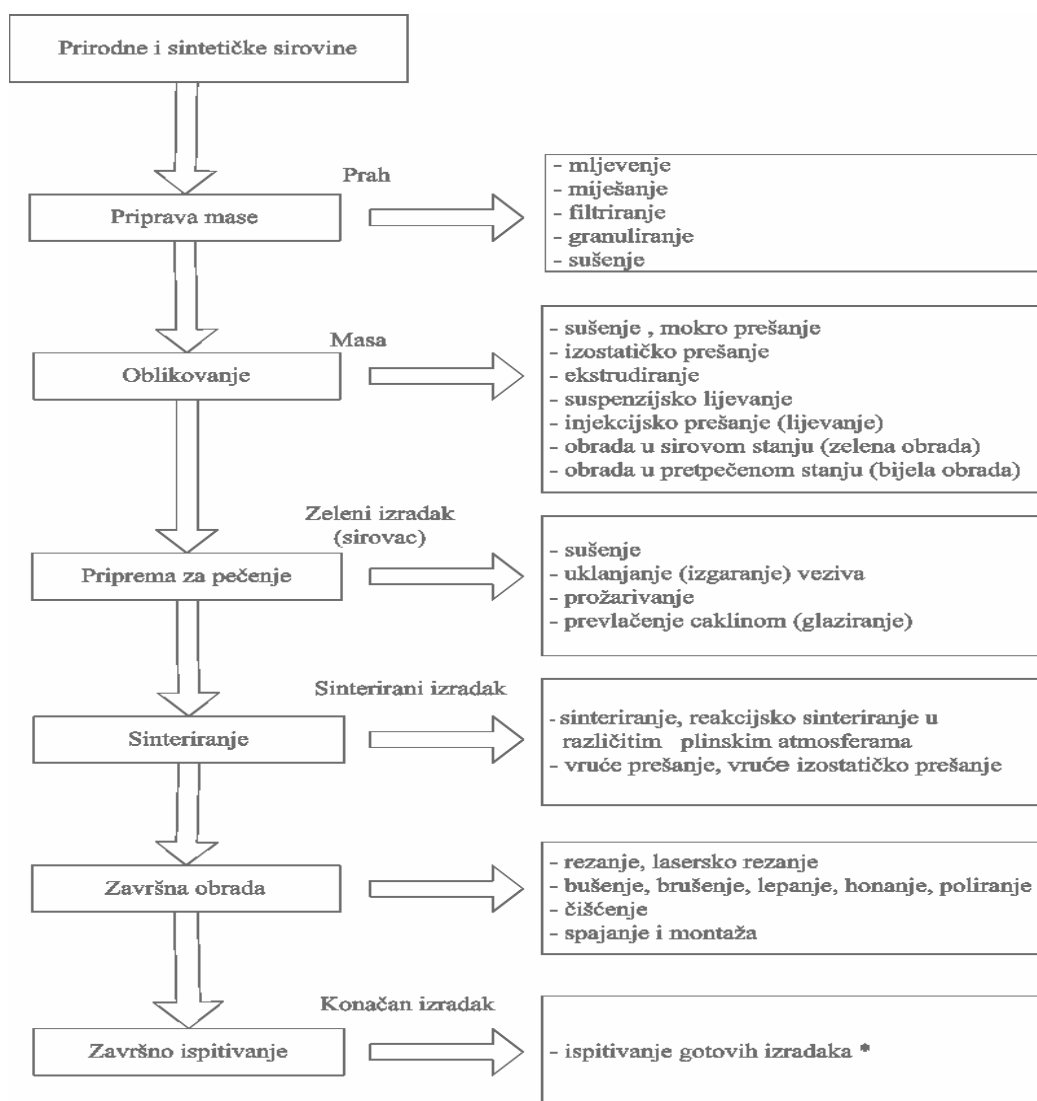
Keramički materijali dobivaju se tehnološkim procesom, koji se sastoji od sljedećih postupaka:

- Priprava keramičkog praha za oblikovanje,
- Oblikovanje (dobivanje sirovca),
- Obrada sirovca,
- Sinteriranje (pečenje sirovca),
- Završna obrada,

- Kontrola kvalitete proizvoda,
- Čišćenje proizvoda,
- Pakiranje proizvoda.

Najvažniji postupci u proizvodnji keramičkog materijala su priprava keramičkog praha, oblikovanje (dobivanje sirovca), a posebno je značajan postupak sinteriranja (pečenja sirovca). Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2].



* - po specifičnim zahtjevima kupaca

2.4.1 Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnu obradu (prikazano na slici 6).



Slika 6. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje).

Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [2]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.

Prilikom postupka oblikovanja dobiva se sirovac, odnosno, sirovi keramički proizvod spreman za pečenje. Masa za oblikovanje se sastoji od sirovine, pomoćnog sredstva za sinteriranje (uglavnom anorganske tvari, poput MgO), te sredstava za oblikovanje, što su uglavnom organske tvari, poput sredstva za tečenje, sredstva za plastificiranje i sredstva za ojačanje [1]. Mase za oblikovanje se prema udjelu vlage dijele na :

- suspenzije (udio vlage oko 60 – 70%),
- keramička tijesta (udio vlage oko 25 – 30%)
- granulati (keramički prah) (udio vlage oko 5%).

Pri dobivanju proizvoda od aluminijeve oksidne keramike, cilj je dobiti granulati, odnosno, keramički prah, koji ima najmanji udio vlage, oko 5%. Takva masa za oblikovanje se preša, mokro ili suho, nakon punjenja kalupa. Prešanje može biti jednosmjerno te hladno ili vruće izostatičko prešanje.

2.4.2 Sinteriranje

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci (zeleni izradci), osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari. Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja. Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vlage sušenjem, čime se smanjuje volumen, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

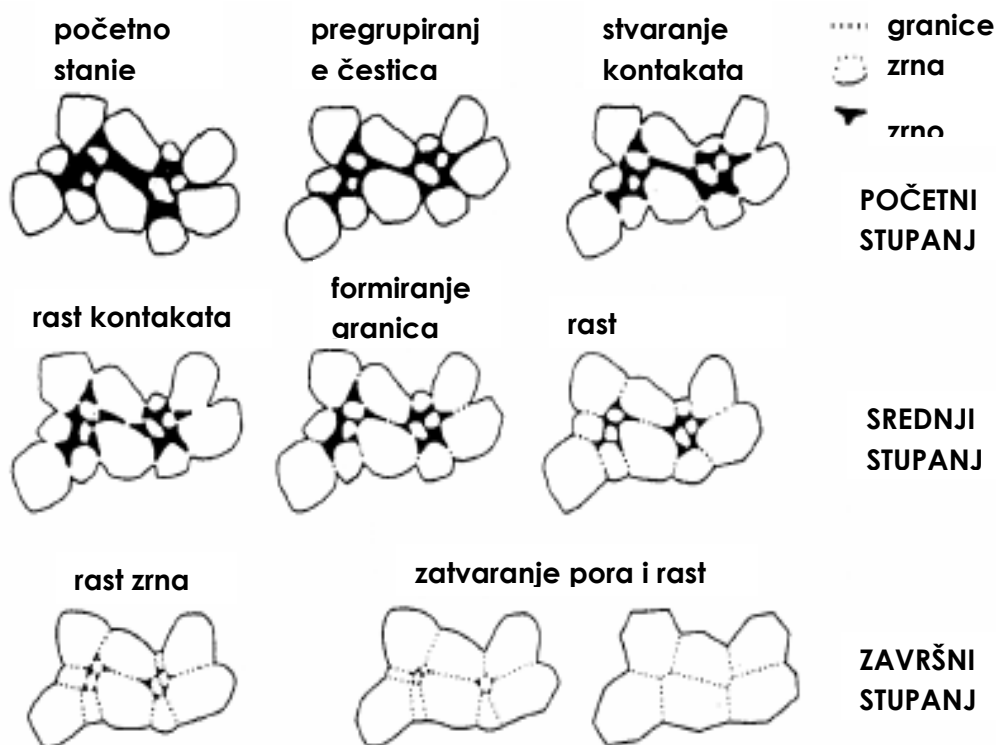
Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izadcima, jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina. Nakon sušenja se uklanjaju preostala sredstva za plastificiranje, tečenje i očvršćivanje. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Prije sinteriranja se provodi proces prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.

Sinteriranje je postupak pečenja sirovca pri kojem nastaje pravi keramički materijal. Uz oblikovanje i prah, ovaj postupak ima treći glavni utjecaj na svojstva, odnosno, na mikrostrukturu keramike.

Polazna struktura kod sinteriranja je vrlo porozna. Slika 7 prikazuje proces srašćivanja zrna prilikom njihova rasta pod utjecajem visokih temperatura.



Slika 7. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1].

Tokom tog spajanja čestica pri visokoj temperaturi smanjuje se poroznost i volumen keramičkih materijala, što se naziva skupljanje zbog pečenja. Skupljanje je vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala, a smanjuje volumen.

Dakle, definicija sinteriranja bila bi da je to proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja. Osnovna pokretačka sila, koja djeluje pri skupljanju, je razlika u kemijskom potencijalu između atoma, koja može biti potaknuta temperaturom, tlakom ili temperaturom i tlakom. Sinteriranje se provodi u visokotemperaturnim pećima s kontrolom temperature u odgovarajućoj atmosferi. Takve peći mogu biti električne ili plinske te mogu postepeno grijati ili hladiti što je kod sinteriranja vrlo važno da ne bi došlo do deformacija ili zaostalih naprezanja.

Utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike

Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca. $2/3 T_l$), tako da je izradak još u krutom stanju, ali je olakšana difuzija atoma. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem „vrata“ na mjestu kontakta što je vidljivo na Slici 8.



Slika 8. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [4].

Temperature sinteriranja variraju od materijala do materijala što je vidljivo iz Tablice 3.

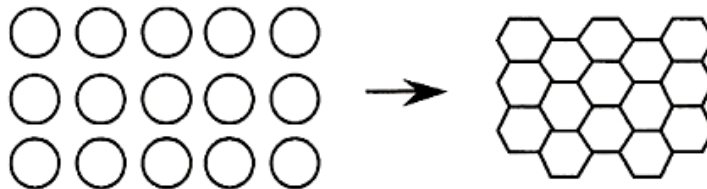
Tablica 3: Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1]

Keramički materijal	Temperatura sinteriranja, °C
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al₂O₃	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
Si ₃ N ₄	oko 1700

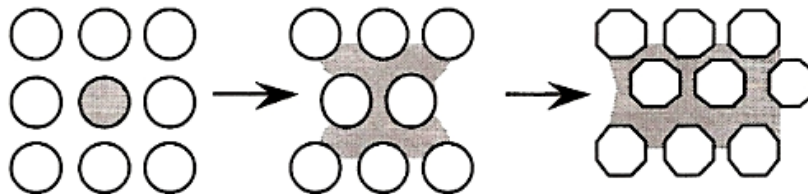
Općenito, procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi.

Komponente od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće (poput aluminijeve oksidne keramike) sinteriraju se u čvrstoj fazi (suho sinteriranje) te su zato temperature sinteriranja vrlo visoke (oko 1600°C) u odnosu na keramike, koje se sinteriraju u prisustvu tekuće faze (mokro sinteriranje, Slika 10).

Suho sinteriranje je postupak sinteriranja, odnosno, pečenja sirovca, kod kojeg se reakcija odvija u čvrstoj fazi. Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije, Slika 9.



Slika 9. Suho sinteriranje [4].



Slika 10. Mokro sinteriranje [4].

2.5 KERAMOGRAFIJA

Keramografija je područje znanosti o keramici unutar kojeg se proučava struktura keramike, te razvoj i primjena tehnika i postupaka izrade uzoraka za analizu. Time se dobiva bolji uvid u strukturu i svojstva. Pojam keramografija obuhvaća analizu mikrostrukture keramike reda veličine približno od 0,1 do 100 μm . Područje od približno 100 μm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Područje struktura većih od 100 μm zove se makrostruktura i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom. Keramografija je dio šireg područja materijalografije koja uključuje sve mikroskopske tehnike analize materijala.

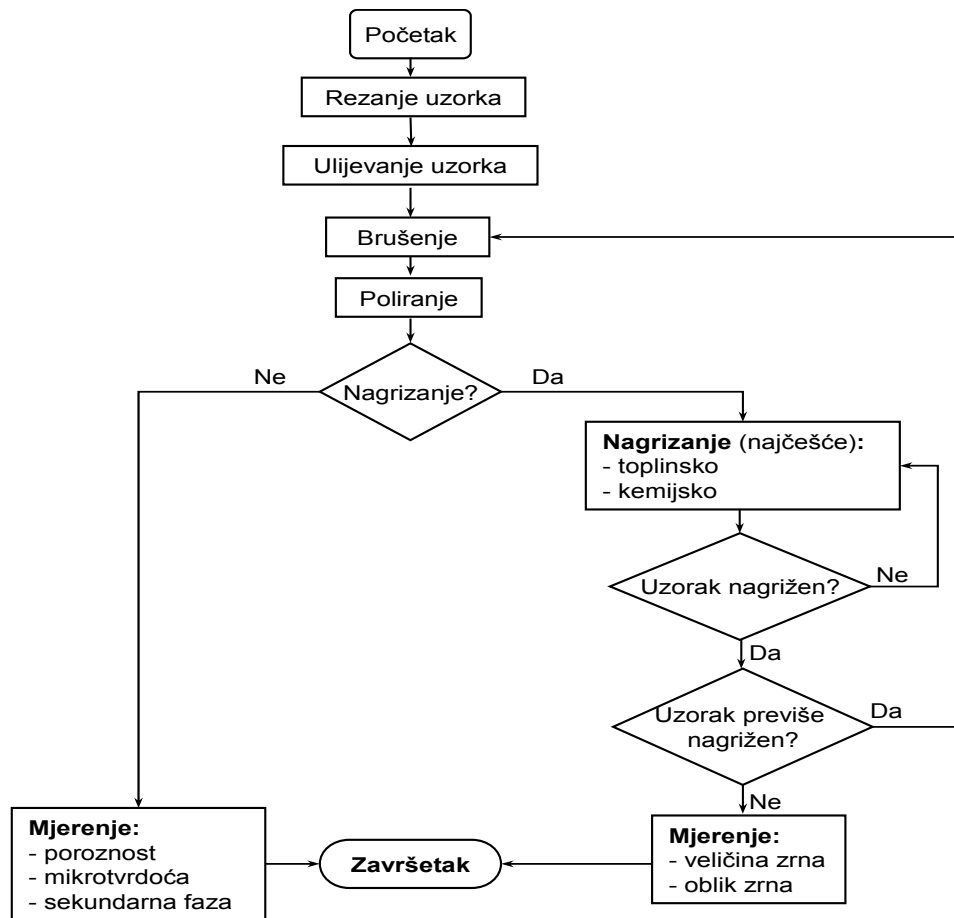
Mikrostruktura keramike obuhvaća:

- kristalna zrna,
- granice zrna,
- sekundarne faze,
- pore,
- mikropukotine.

Mnoga mehanička, optička, toplinska, električna i druga svojstva keramike odraz su mikrostrukture. Znanstveni radovi često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Korijen uzroka mnogih nedostataka je vidljiv u mikrostrukтури [5-9].

2.5.1 Priprema uzorka za keramografiju

Kvalitetna priprema uzorka je osnovni uvjet da bi analiza strukture keramike bila uspješna. Ukoliko je uzorak loše pripremljen, odnosno pun pora i pukotina, vrlo je teško napraviti kvalitetna mjerenja. Priprema uzorka započinje utvrđivanjem mjesta na dijelu s kojeg se uzorak uzima. Pritom se osobito mora voditi računa o položaju i orijentaciji površine uzorka koja će se dalje pripremati za analizu. Uzorak se nakon toga izrezuje, zalijeva, brusi i polira, po potrebi nagrizava te analizira. Dijagram tijeka pripreme uzorka za keramografiju nalazi se na Slici 11.



Slika 11. Dijagram tijeka pripreve uzorka za keramografiju [6,7,9].

Postupci izrade uzorka mogu se svrstati u dvije osnovne grupe:

- uzimanje uzorka,
- priprava uzorka.

Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za keramografiju su sljedeće (slika 14):

- rezanje uzorka,
- ulijevanje uzorka u polimerni materijal,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrizanje [6,7,9].

2.5.1.1 Uzimanje uzoraka rezanjem

Svrha rezanja uzorka je izdvajanje reprezentativnog uzorka iz keramičke komponente koji će biti prikladan za brušenje, poliranje i promatranje pod mikroskopom ili izdvajanje dijela uzorka koji je zanimljiv za istraživanje.

Rezanje uzorka se obavlja uređajem za rezanje sa metalnim diskom (na kojem su nanešene čestice dijamanta) koji rotira velikim brojem okretaja. Mogu se koristiti i drugi materijali za diskove. Rezanje se obavlja uz opterećenje od 4,9 N do 9,81 N (od 500g do 1000 g) i brzinu okretanja diska od 2000 do 5000 okretaja u minuti za čvrstu keramiku. Za većinu vatrootpornih materijala, cement i poluvodiče, koristi se opterećenje od 0,98 N i brzina okretanja diska od 500 okretaja u minuti. Ako se želi povećati brzina rezanja bolje je povećati brzinu okretanja diska nego opterećenje. Veća opterećenja uzrokuju veće oštećenje ispitnog uzorka nego veća brzina okretanja diska.

Površina koja se reže u promjeru mora biti 10 % do 50 % promjera kalupa koji se koristi. Pogodno je ako su promjer i visina ispitnog uzorka od 5 do 10 mm te kalup od polimernog materijala promjera od 25 do 30 mm.

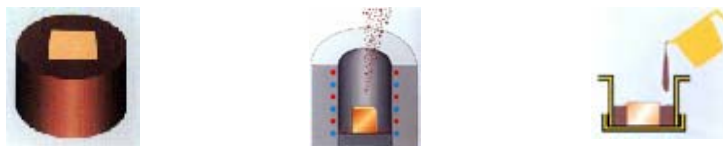
Rezanje se provodi uz sredstvo za hlađenje. Keramika mora biti netopljiva u sredstvu za hlađenje. Neke keramike i minerali u svojoj strukturi sadrže faze koje su topljive u vodi, kao npr. CrO_3 u nekim vatrootpornim materijalima. U ovim slučajevima kao sredstvo za hlađenje koristi se alkohol.

Ako se želi promatrati površina prijeloma uzorak se zareže sa dijamantnim diskom da se inicira lom. Pri tom se stegne u škripac i udari čekićem prema zasječenom dijelu. Nakon rezanja obavlja se čišćenje i sušenje uzorka [5-9].

2.5.1.2 Zalijevanje uzoraka u polimerni materijal

Sljedeća faza je ulijevanje uzorka u polimerni materijal. S obzirom da se radi o uzorcima malih dimenzija, nepravilnog oblika, potrebno ih je učvrstiti u nekakav materijal kako bi se omogućio lakši prihvata i lakše rukovanje. Za ove prilike koriste se polimerni diskovi promjera 25, 30 ili 35 mm. Termoreaktivna smola, aktivirana visokom temperaturom i tlakom, kao npr. mineralno-punjena epoksidna smola najbolje odgovara za većinu primjena. Tekuća smola, kao što su neispunjena epoksidna smola, akrilna smola ili poliestar, mogu se koristiti kod poroznih vatrootpornih keramika ili mikroelektričnih uređaja. Lijevane smole dostupne su i sa fluorescentnim bojama koje

pomažu kod fluorescentne mikroskopije. Zalijevanje može biti toplo, prešanjem s prahom na povišenim temperaturama do 180 °C i tlakom do 4 bara (slika 12 b) ili hladno uz pomoć dvo ili trokomponentnih sredstava (slika 12 c).



Slika 12. Zalijevanje uzoraka: a) uzorak u masi, b) ulijevanje na toplo i c) ulijevanje na hladno [6].

2.5.1.3 Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje

Mehanička priprema uzorka obuhvaća:

- brušenje,
- poliranje uzorka.

Brušenjem se uklanjaju tragovi rezanja, uzorak se ravna i čisti površina uzorka. Za brušenje se koristi abraziv vezan na brusnu ploču.

Poliranjem se uklanjaju nepravilnosti nastale prethodnom obradom. Za poliranje se koriste slobodne čestice abraziva na tkanini koje su suspendirane u sredstvu za podmazivanje.

Keramografski uzorci mogu se brusiti i polirati ručno, ali sa automatskim uređajima dobiva se površina daleko bolje kvalitete. Ručno brušenje omogućava bolju kontrolu dubine brušenja u odnosu na automatsko brušenje, što može biti važno kada se određuje poprečni presjek pri specifičnoj dubini. Za brušenje većine keramike koriste se abrazivi od dijamanta, ali se može koristiti papir sa silicij karbidom (SiC) i ploče kubičnog bor nitrida (CBN) [5-9].

2.5.1.4 Analiza uzoraka nakon poliranja

Na poliranom uzorku određuje se da li uzorak sadrži:

- pore,
- mikropukotine,
- sekundarne faze,
- određuje se mikrotvrdoća.

Ako se prilikom promatranja površine kroz mikroskop uoče nepoželjne ili neočekivane nepravilnosti poput velikog udjela poroziteta, njegov se udio može odrediti pomoću nekoliko metoda. Iste se metode koriste i za određivanje udjela pojedinih faza ili jednostavno veličina zrna. Navedene metode mogu se provoditi računalno tj. računalni program sam računa željeni podatak ili se pak mogu provoditi ručno tj. nevezano za računalo. Neke od tih metoda su:

- metoda točke,
- metoda crte,
- metoda kruga.

Metoda točke se koristi za određivanje udjela faza u materijalu. Nakon promatranja površine materijala pod mikroskopom pod određenim povećanjem, pod istim se dio površine se i fotografira. Na takvom uvećanom prikazu površine ucrtavaju se točke međusobno jednako udaljene. Preko cijele fotografije površine radi se mreža takvih točaka koje su podijeljene u redove i stupce. Nakon toga, broje se točke koje leže na fazama čiji se udjeli traže.

Poslije prebrojavanja, poznat je ukupan broj točaka, broj točaka na određenim fazama te broj točaka koje se ne nalaze na određenoj fazi. Slijedi uvrštavanje u slijedeći izraz:

$$V_f = P_f / P_u$$

gdje su : V_f – udio određene faze,

P_f – broj točaka koje leže na traženoj fazi,

P_u – ukupni broj točaka.

Metoda crte je identična metodi točke samo što se umjesto točaka, po fotografiji površine ucrtavaju paralelne linije jednake duljine i međusobno jednako razmaknute. Tada se mjeri kolika duljina linije leži na određenoj fazi. Kada se dobije taj podatak uvrštava se u slijedeći izraz:

$$V_f = L_f / L_u$$

gdje su: V_f – udio određene faze,

L_f – ukupna duljina linija koje leže na traženoj fazi,

L_u – ukupna duljina linija povučenih preko fotografije.

pod uvjetom da vrijedi : $L_u = n L_1$ gdje je n – broj povučenih linija,
 L_1 - duljina jedne linije.

Metoda kruga je po principu dobivanja rezultata identična prethodnim dvjema, ali se ovdje preko fotografije crta krug promjera $d = 79.8$ mm. Površina tog kruga je tada jednaka 5000 mm^2 . Tada se broje zrna koje leže na kružnici i koja leže unutar kružnice. Kada su ta dva podataka poznata, uvrštavaju se u izraz:

$$N = M^2 (n_u + 0.5 n_k) / A \quad [\text{mm}^2]$$

$$G = 3.322 \log N - 2.954$$

gdje su: n_u – zrna unutar kruga,

n_k – zrna na krugu,

N – broj zrna po mm^2 ,

G – veličina zrna,

M – povećanje.

2.5.1.5 Nagrizanje

Nagrizanje, kao posljednja faza, koristi se za otkrivanje i ocrtavanje granice zrna i ostala mikrostrukturnih svojstava koja se ne vide na poliranoj površini. Dva najčešća načina nagrizanja u keramografiji su:

- kemijsko i
- toplinsko.

Kao primjer, navodi se aluminij oksidna keramika koja se može nagrizati kemijski uranjanjem u kipuću koncentriranu fosforu kiselinu tijekom 30-60 s ili toplinski u peći na minimalno 1500°C u trajanju od 20-40 min. Prije toplinskog nagrizanja potrebno je skinuti plastični omotač.

Osim na ova dva najčešća načina, keramiku je moguće nagrizati i elektrolitički, u talinama soli, ionski, toplinskim bojanjem, plazma nagrizanjem, termokemijskim nagrizanjem i reljefnim poliranjem [5-9].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema praha aluminij oksida (Al_2O_3) i oblikovanje uzorka obavljeno je u tvrtki Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD.

Kemijsku analizu sirovine aluminij oksida obavio je proizvođač sirovine (Alcan, Kanada), a rezultate kemijske analize keramičkog praha aluminij oksida obavio je proizvođač praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija, SAD). Sadržaj nečistoća u sirovini i keramičkom prahu aluminij oksida određen je spektrometrijskom metodom induktivno spregnutom plazmom (ICP).

3.1 ODREĐIVANJE GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANIH UZORAKA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Prije sinteriranja 12 uzoraka u obliku valjčića su označeni slovima A, B i C. Tih 12 valjčića raspoređeno je u tri grupe, u svakoj grupi je bilo po 4 uzorka. Oznake uzoraka su: A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3, B4, C1, C2, C3 i C4.

Nakon označavanja pomičnom mjerkom svim uzorcima (sirovcima) u obliku valjčića izmjerena je visina h i promjer d . Na slici 13 prikazani su uzorci i pomična mjerka.



Slika 13: Pomična mjerka i pripravak za sinteriranje.

Za svaki uzork izmjerena su po četiri promjera d i četiri visine h , potom su izračunate srednje vrijednosti \bar{d} i \bar{h} .

Nakon mjerenja visine i promjera uzoraka na analitičkoj vagi izmjerena im je masa. Masa je izmjerena pomoću analitičke vage proizvođača Ohaus, modela Analytical plus koja se nalazi na Slici 14.



Slika 14. Vaga Ohaus Analytical plus.

Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena (iz izmjerenih vrijednosti promjera i visine valjčića), izračunata je dimnenzijska gustoća sirovca (ρ , g/cm³).

3.1.1 Sinteriranje uzoraka aluminij oksidne keramike

Postupak sinteriranja proveden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Zagreb.

Uzorci grupe A (A1, A2, A3 i A4) sinterirani su na temperaturi od 1550 °C. Uzorci grupe B (B1, B2, B3 i B4) sinterirani su na temperaturi od 1600 °C. Uzorci grupe C (C1, C2, C3 i C4) sinterirani su na temperaturi od 1650 °C.

Proces sinteriranja za tri grupe uzoraka A, B i C je kako slijedi:

- Uzorci A (A1, A2, A3 i A4):
 - brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C / min,
 - izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2h,
 - brzina zagrijavanja od 700 °C do 1550 °C: 5 °C / min,
 - izotermno držanje na temperaturi od 1550 °C u trajanju od 3h.

- Uzorci B (B1, B2, B3 i B4):
 - brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C / min,
 - izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2h,
 - brzina zagrijavanja od 700 °C do 1600 °C: 5 °C / min,
 - izotermno držanje na temperaturi od 1600 °C u trajanju od 3h.

- Uzorci C (C1, C2, C3 i C4):
 - brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C / min,
 - izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2h,
 - brzina zagrijavanja od 700 °C do 1650 °C: 5 °C / min
 - izotermno držanje na temperaturi od 1650 °C u trajanju od 3h.

Brzina hlađenja svih uzoraka jednaka je brzini hlađenja peći.

Nakon što su uzorci sinterirani, izmjerene su im dimenzije (visina i promjer) i mase u svrhu izračunavanja njihove dimenzijske gustoće nakon postupka sinteriranja.

3.2 PRIPREMA SINTERIRANOG UZORKA ZA KERAMOGRAFIJU

Nakon sinteriranja uzorci A1, B1 i C1 su pripremljeni za analizu mikrostrukture. Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za analizu mikrostrukture su sljedeće:

- zaljevanje uzorka u polimerni materijal,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrivanje.

3.2.1 Zalijevanje uzorka

Masa za zalijevanje uzoraka je „Durofix kit“. To je dvokomponentna akrilna masa pomoću koje se vrši hladno zalijevanje. Tekućina i prašak miješaju se u omjeru 1:1 dok samo skrućivanje traje 20 minuta.

3.2.2 Brušenje

Nakon zalijevanja slijedi brušenje u nekoliko faza. Parametri brušenja prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4: Parametri brušenja.

Faza brušenja	Faza 1	Faza 2	Faza 3	Faza 4	Faza 5
Abraziv	Dijamantna ploča 220	Dijamantna ploča 600	Brusni papir 1200	Brusni papir 2400	Brusni papir 4000
Vrijeme trajanja, min	7	7	7	7	7
Broj okretaja / min	300	300	300	300	300

Brušenje je izvedeno na aparatu proizvođača Struers DAP – V. Protokol brušenja bio je također definiran od strane Struers-a. Nakon svake faze brušenja, uzorak je ispran u vodi i deterdžentu.

3.2.3 Poliranje

Poliranje se sastojalo od četiri faze koje se nalaze u Tablici 5. Korištena je podloga DP-Mol, a sredstvo za hlađenje je lubrikant BLUE.

Tablica 5: Parametri poliranja.

Faza poliranja	Faza 1	Faza 2	Faza 3	Faza 4
Abraziv	Dijamantna pasta 6 μm	Dijamantna pasta 3 μm	Dijamantna pasta 2 μm	Dijamantna pasta 0,25 μm
Vrijeme trajanja, min	10	10	10	10
Broj okretaja / min	300	300	300	300

Kao i kod brušenja, nakon svakog koraka bilo je potrebno uzorak dobro isprati u vodi.

3.3 ODREĐIVANJE UDJELA POROZNOSTI

Na poliranom uzorku A1 (temperatura sinteriranja 1550 °C), B1 (temperatura sinteriranja 1600 °C) i C1 (temperatura sinteriranja 1650 °C) određen je udio pora metodom crte. Za svaki uzorak optičkim mikroskopom su snimljene po tri fotografije ispolirane površine. Korišten je mikroskop Olympus GX 51. Nakon ispisa fotografija na papir metodom crte određen je udio pora.

3.4 MIKROSTRUKTURA ALUMINIJ OKSIDNE KERAIKE

U svrhu određivanja veličine kristalnog zrna aluminij oksidne keramike polirani uzorci A1, B1 i C1 su toplinski nagriženi na temperaturi od 1500 °C, u trajanju od 20 min, uz postepeno grijanje i hlađenje. Veličina kristalnog zrna određena je metodom kruga i crte.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Prema deklaraciji proizvođača sirovine (Alcan, Kanada) i keramičkog praha aluminij oksida prema deklaraciji proizvođača praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija) prah sadrži 99,8 % Al_2O_3 (Tablica 6).

Tablica 6. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al_2O_3).

uzorak Al_2O_3	w, %								
	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	TiO_2	ZnO	LiO_2	Al_2O_3
sirovina	0,049	0,01	0,02	0,03	--	--	--	--	ostatak
prah	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	0,002	0,001	0,005	ostatak

4.1 REZULTATI ODREĐIVANJA GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Za svaki uzorka izmjerena su po četiri promjera d i četiri visine h , potom su izračunate srednje vrijednosti \bar{d} i \bar{h} koje se nalaze u Tablici 7. Određivanjem dimenzija sirovaca pomoću pomične mjerke određen je njihov volumen.

Korišteni izraz je: $V = r^2 \pi h \text{ [cm}^3\text{]}$

gdje su: V – volumen valjka,
 π – Ludolfov broj,
 h – visina valjka.

Tablica 7: Izmjerene vrijednosti dimenzija sirovaca aluminij oksidne keramike.

Uzorak	Promjer d/ [mm]				Visina h/ [mm]				\bar{d} / [mm]	\bar{h} / [mm]
	1	2	3	4	1	2	3	4		
A ₁	18,10	18,16	18,09	18,17	15,98	15,82	16,13	15,90	18,1300	15,9570
A ₂	17,63	17,64	17,67	17,75	15,53	15,69	15,36	15,70	17,6725	15,4125
A ₃	17,70	17,60	17,68	17,66	15,79	15,75	15,92	15,68	17,6600	15,7850
A ₄	17,97	18,00	17,97	18,01	15,21	15,37	15,40	15,32	17,9875	15,3250
B ₁	18,12	18,02	18,09	18,31	16,23	16,18	15,97	16,33	18,1350	16,1775
B ₂	17,94	17,92	18,05	18,01	15,54	15,66	15,27	15,48	17,9800	15,4875
B ₃	17,67	17,65	17,68	17,64	16,65	16,79	16,90	16,51	17,6600	16,7125
B ₄	17,91	17,87	17,99	17,87	16,35	16,36	16,42	16,50	17,9100	14,4075
C ₁	17,98	17,95	18,07	17,96	16,86	16,81	16,72	16,64	17,9900	16,7575
C ₂	18,00	18,09	18,03	17,77	15,57	15,55	15,59	15,52	17,9725	15,5575
C ₃	17,72	17,74	17,71	17,73	15,62	15,53	15,60	15,58	17,7250	15,5825
C ₄	18,10	18,22	18,12	18,10	15,76	15,86	15,84	15,97	18,1350	15,8575

Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena (iz izmjerenih vrijednosti promjera i visine valjčića), izračunata je dimnenzijska gustoća sirovca prema izrazu (Tablica 8): $\rho = m/V$ $[g/cm^3]$.

gdje su: ρ – gustoća u $[g/cm^3]$

m – masa u $[g]$

V – volumen u $[cm^3]$.

Tablica 8: Prikaz vrijednosti volumena, mase i gustoće pojedinih uzoraka sirovaca.

Uzorak	Masa, m_1 [g]	Volumen uzorka, V_1 $[cm^3]$	Gustoća sirovca, ρ_1 $[g/cm^3]$	prosječna gustoća sirovca, $\bar{\rho}$ $[g/cm^3]$
A ₁	9,11333	4,1194	2,2123	2,2464
A ₂	8,58471	3,7806	2,2707	
A ₃	8,66003	3,8664	2,2398	
A ₄	8,81153	3,8943	2,2627	
B ₁	9,06159	4,1786	2,1686	2,2658
B ₂	8,68619	3,9323	2,2089	
B ₃	9,06718	4,0937	2,2149	
B ₄	8,96828	3,6297	2,4708	
C ₁	9,08710	4,2595	2,1334	2,2019
C ₂	8,81662	3,9468	2,2339	
C ₃	8,67277	3,8450	2,2556	
C ₄	8,94795	4,0959	2,1846	

Iz navedeni podataka vidljivo je da je dimezijska gustoća sirovaca od 2,2019 do 2,2658 g/cm³.

Nakon što su uzorci sinterirani, izmjerene su im dimenzije (visina i promjer) i mase u svrhu izračunavanja njihove dimenzijske gustoće. Izmjerene vrijednosti dimenzija sinteriranih uzoraka prikazane su u Tablici 9. Na Slici 15 prikazani su sirovac (uzorak desno) i primjerak sinterirane keramike (uzorak lijevo).



Slika 15. Prikaz promjene volumena uzorka nakon sinteriranja.

Usporedbom izmjerenih vrijednosti promjera i visina sirovaca (tablica 7) i sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike (tablica 9) može se uočiti da su se vrijednosti promjera i visine uzoraka aluminij oksidne keramike nakon sinteriranja smanjile, tj. uzorci su se skupili što je vidljivo i iz grafičkog prikaza na slici 15. Tijekom procesa sinteriranja porozno tijelo (sirovac) se spontano zgušnjava, smanjuje se poroznost isprešanog praha uz istovremeno kupljanje i povećanje gustoće, čvrstoće i tvrdoće keramičkog materijala, a smanjuje se volumen.

Tablica 9: Izmjerene vrijednosti dimenzija sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike.

Uzorak	Promjer d/ [mm]				Visina h/ [mm]				\bar{d} / [mm]	\bar{h} / [mm]
	1	2	3	4	1	2	3	4		
A ₁	15,06	14,99	15,02	15,02	13,20	13,18	13,17	13,18	15,0225	13,1825
A ₂	14,79	14,72	14,74	14,78	12,79	12,95	12,85	12,83	14,7575	12,8550
A ₃	14,75	14,70	14,69	14,68	13,11	13,01	13,13	13,08	14,7050	13,0825
A ₄	15,05	15,02	15,14	15,02	12,72	12,69	12,75	12,77	15,0575	12,7325
B ₁	15,06	15,00	14,98	15,00	13,21	13,12	13,20	13,20	15,1000	13,1825
B ₂	14,90	15,03	14,95	14,92	12,63	12,61	12,68	12,65	14,9500	12,6425
B ₃	14,68	14,71	14,62	14,67	13,70	13,72	13,68	13,77	14,6700	13,7175
B ₄	15,08	14,93	15,00	14,80	13,55	13,50	13,49	13,40	14,9525	13,4850
C ₁	14,77	14,89	14,83	14,80	13,65	13,70	13,69	13,67	14,8225	13,6775
C ₂	14,93	14,97	14,81	14,88	12,80	12,83	12,81	12,83	14,8975	12,8175
C ₃	14,71	14,72	14,73	14,70	12,85	12,82	12,84	12,93	14,7150	12,8600
C ₄	14,97	14,98	15,02	14,98	12,96	13,06	12,99	13,02	14,9875	13,0075

Nakon mjerenja dimenzija, izračunat je volumen V sinteriranih uzoraka te im je izmjerena masa. Dobiveni podaci kao i vrijednosti izračunate dimenzijske gustoće i srednje gustoće $\bar{\rho}$ pojedinih grupa uzoraka prikazane su u Tablici 10.

Tablica 10: Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike.

Uzorak	Masa, m_2 [g]	Volumen sinteriranog uzorka, V_2 [cm ³]	Gustoća sinteriranog uzorka, ρ_2 [g/cm ³]	prosječna gustoća sinteriranih uzoraka, $\bar{\rho}$ [g/cm ³]
A ₁	8,88274	2,3365	3,8017	3,8114
A ₂	8,38336	2,1988	3,8127	
A ₃	8,45651	2,2218	3,8061	
A ₄	8,60474	2,2673	3,7951	
B ₁	8,83124	2,3607	3,7409	3,7681
B ₂	8,48323	2,2192	3,8226	
B ₃	8,85364	2,3186	3,8185	
B ₄	8,73865	2,3679	3,6905	
C ₁	8,85711	2,3601	3,7528	3,8181
C ₂	8,59308	2,2342	3,8461	
C ₃	8,46970	2,1870	3,8727	
C ₄	8,72228	2,2948	3,8009	

Teorijska gustoća aluminij oksidne keramike (ρ_t) iznosi 3,986 g/cm³. Dimenzijska gustoća uzoraka sinteriranih na temperaturi od 1550 °C (uzorci grupe A) je 96 % od teorijske gustoće. Dimenzijska gustoća uzorka sinteriranih na temperaturi od 1600 °C (uzorci grupe B) je 95 % od teorijske gustoće. Dimenzijska gustoća uzorka koji su sinterirani na temperaturi od 1650 °C (uzorci grupe C) je 96 % od teorijske gustoće. Točnije vrijednosti gustoće dobile bi se mjerenjem gustoće Archimedovom metodom.

Tijekom sinteriranja dolazi do izgaranja organskih aditiva što rezultira gubitkom mase nakon sinteriranja. Izračunati gubici masa uzoraka aluminij oksidne keramike na različitim temperaturama sinteriranja prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11. Prikaz gubitka mase uslijed sinteriranja.

Uzorak	Masa (m_1) sirovca [g]	Masa (m_2) sinteriranog uzorka [g]	Gubitak mase, Δm [g]	Gubitak mase, %
A₁	9,11333	8,88274	0,23059	2,53
A₂	8,58471	8,38336	0,20135	2,34
A₃	8,66003	8,45651	0,20352	2,35
A₄	8,81153	8,60474	0,20679	2,35
B₁	9,06159	8,83124	0,23035	2,54
B₂	8,68619	8,48323	0,20296	2,34
B₃	9,06718	8,85364	0,21354	2,35
B₄	8,96828	8,73865	0,22963	2,56
C₁	9,08710	8,85711	0,22999	2,53
C₂	8,81662	8,59308	0,22354	2,53
C₃	8,67277	8,46970	0,20307	2,34
C₄	8,94795	8,72228	0,22567	2,52

Izrazi korišteni u računu: $\Delta m = m_1 - m_2$ [g]

gdje su: m_1 – masa sirovca

$$\Delta m = (m_1 - m_2) / m_1 \text{ [%]}$$

m_2 – masa sinteriranog uzorka

Iz dobivenih rezultata (Tablica 11) može se zaključiti da je gubitak mase uzoraka nakon sinteriranja oko 2,5 % što se može pripisati izgaranju organskih aditiva tijekom procesa sinteriranja.

4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA POROZNOSTI

Na poliranom uzorku A1 (temperatura sinteriranja 1550 °C), B1 (temperatura sinteriranja 1600 °C) i C1 (temperatura sinteriranja 1650 °C) određen je udio pora metodom crte. Za svaki uzorak optičkim mikroskopom su snimljene po tri fotografije (a, b, c) ispolirane površine (Slika 16, 17 i 18). U tu svrhu korišten je mikroskop Olympus GX 51. Nakon ispisa fotografija na papir metodom crte određen je udio pora, dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 12.

Tablica 12: Udio poroziteta u pojedinim uzorcima.

Uzorak	Duljina linije preko poroziteta L_p / mm	Udio poroziteta %	Srednja vrijednost udjela poroziteta
A ₁ (a)	90	3,41	2,76
A ₁ (b)	56	2,12	
A ₁ (c)	73	2,76	
B ₁ (a)	56	2,12	1,94
B ₁ (b)	43	1,63	
B ₁ (c)	55	2,08	
C ₁ (a)	75	2,90	2,72
C ₁ (b)	63	2,50	
C ₁ (c)	70	2,75	

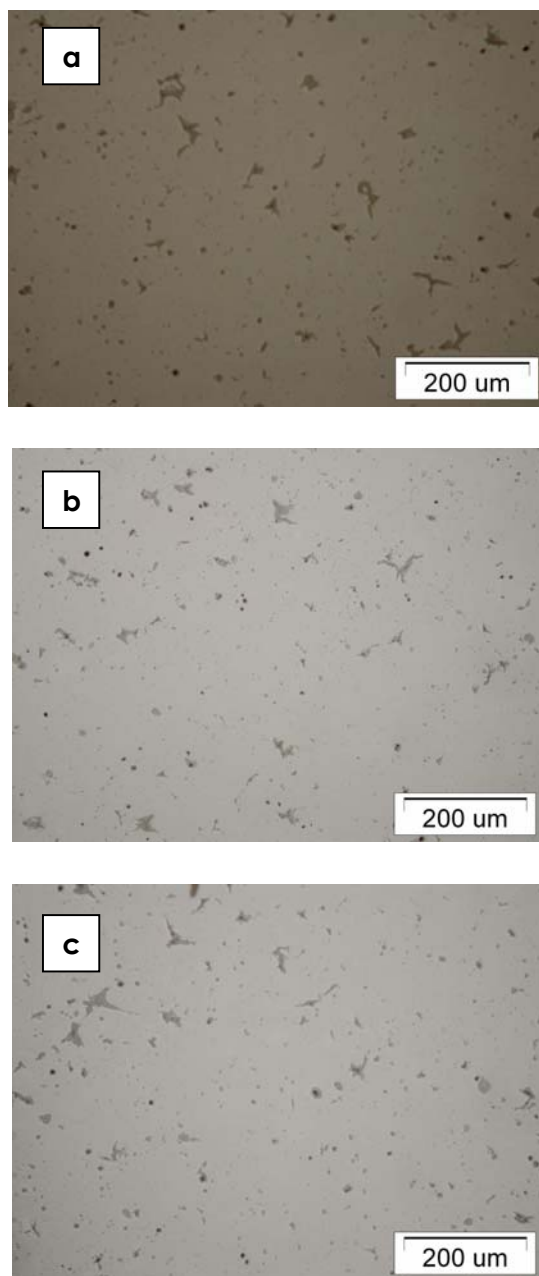
Izrazi korišteni prilikom izračuna: $V_p = \frac{\sum L_{pi}}{n \cdot L_c}$ gdje su:

L_{pi} – duljina linije preko poroziteta,

L_c – duljina cijele linije, n – ukupni broj linija,

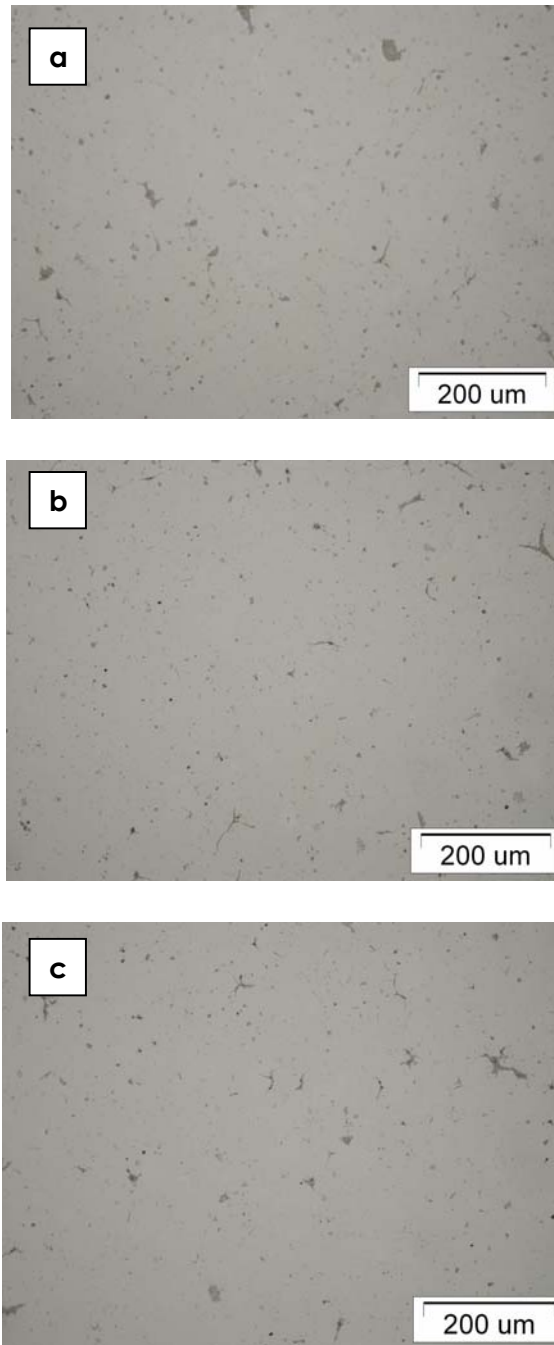
$L_c = 264$ mm, $n = 10$.

Iz rezultata prikazanih u tablici 12 može se uočiti da se promjenom temperature sinteriranja značajno ne mijenja udjel poroznosti. Poroznost ukazuje na stupanj zgušnjavanja keramike nakon procesa sinteriranja. Prema praktičnom iskustvu, poroznost ispod 8 % ukazuje da su pore izolirane (nisu međusobno povezane), a poroznost veća od 8 % na međusobnu povezanost pora [5].



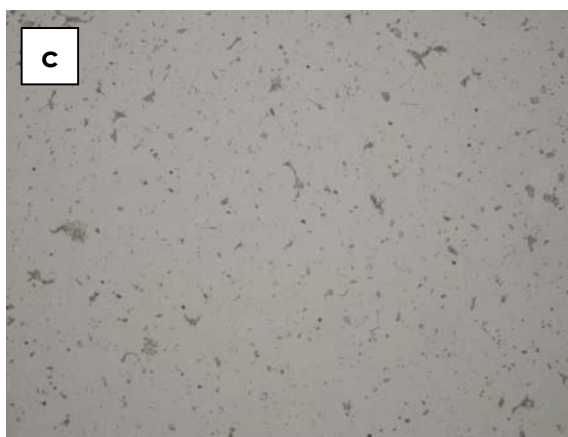
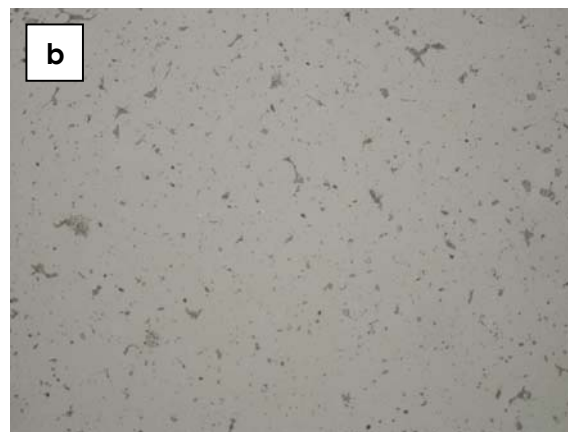
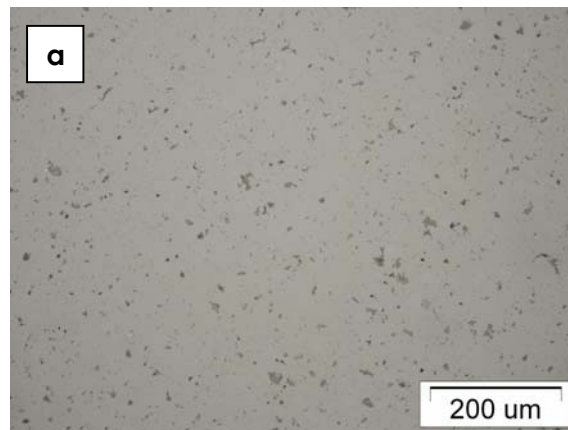
Slika 16: Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike A₁ pod povećanjem 200 X.

Utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike



Slika 17: Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike B₁ pod povećanjem 200 X.

Utjecaj temperature sinteriranja na mikrostrukturu aluminij oksidne keramike



Slika 18: : Polirana površine uzorka aluminij oksidne keramike C₁ pod povećanjem 200 X.

4.3. REZULTATI ODREĐIVANJA VELIČINE ZRNA

Veličina kristalnog zrna aluminij oksidne keramike određena je metodom crte i kruga. Za svaki uzorak obavljena su po dva mjerenja. Rezultati su prikazani u tablicama 13 i 14.

Tablica 13: Rezultati ispitivanja veličine zrna metodom crte

Vrijednost	Uzorak A		Uzorak B		Uzorak C	
	Mjerenje 1	Mjerenje 2	Mjerenje 1	Mjerenje 2	Mjerenje 1	Mjerenje 2
n_k	41	39	40	38	41	42
$G / \mu m$	6,26	6,11	6,18	6,04	6,33	6,26
$\bar{G} / \mu m$	6,18		6,11		6,29	

Za računanje veličine kristalnog zrna aluminij oksidne keramike metodom crte korišteni su slijedeći izrazi:

$$L_s = L / M \text{ [mm]}$$

L – duljina linije

$$n = n_k / L_s \text{ [zrna/mm]}$$

L_s – stvarna duljina linije

$$l = 1 / n$$

M - povećanje

$$G = -6,644 \cdot \log l - 3,288 \text{ [}\mu m\text{]}$$

G – veličina zrna

Tablica 14: Rezultati ispitivanja veličine zrna metodom kruga

Vrijednost	Uzorak A		Uzorak B		Uzorak C	
	Mjerenje 1	Mjerenje 2	Mjerenje 1	Mjerenje 2	Mjerenje 1	Mjerenje 2
n_k	53	56	55	52	57	56
$G / \mu m$	7,51	7,67	7,46	7,62	7,73	7,67
$\bar{G} / \mu m$	7,59		7,54		7,70	

Za računanje veličine kristalnog zrna aluminij oksidne keramike metodom kruga korišteni su slijedeći izrazi:

$$O_s = O / M \text{ [mm]}$$

O – opseg kruga

$$n = n_k / O_s \text{ [zrna/mm]}$$

O_s – stvarni opseg kruga

$$l = 1 / n$$

M - povećanje

$$G = -6,644 \cdot \log l - 3,288 \text{ [}\mu m\text{]}$$

G – veličina zrna

Dobiveni rezultati pokazuju da se veličina kristalnog zrna aluminij oksidne keramike ne mijenja značajno sa promjenom temperature sinteriranja. Nešto veće vrijednosti postignute su metodom kruga .

5. ZAKLJUČCI

- Uzorci aluminij oksidne keramike koji su oblikovani hladnim izostatičkim prešanjem sinterirani su na tri temperature: 1550 °C, 1600 °C i 1650 °C.
- Dimenzijska gustoća sirovaca je između 2,2019 i 2,2658 g/cm³.
- Dimenzijska gustoća aluminij oksidne keramike za uzorke koji su sinterirani na temperaturi od 1550°C je 3,8114 g/cm³, za uzorke koji su sinterirani na temperaturi od 1600°C je 3,768 1g/cm³, te za uzorke koji su sinterirani na temperaturi od 1650°C je 3,8181 g/cm³. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se dimenzijska gustoća sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike neznatno mijenja sa promjenom temperature sinteriranja.
- Udio poroznosti poliranih uzoraka se također neznatno mijenja sa promjenom temperature sinteriranja i iznose ispod 3 %.
- Veličina kristalnog zrna aluminij oksidne keramike metodom crte je za sve uzorke oko 6,2 μm, a metodom kruga oko 7,5 μm. Dobiveni rezultati pokazuju da se veličina kristalnog zrna aluminij oksidne keramike ne mijenja značajno sa promjenom temperature sinteriranja. Nešto veće vrijednosti postignute se metodom kruga.

6. LITERATURA

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, McGraw – Hill 1997.
- [2] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [3] keramika_korema92.pdf – Svojstva i primjena tehničke keramike, prof. dr. Tomislav Filetin
- [4]. M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
- [5]. Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [6]. Ćurković, L., Rede, V., Panjan, P. Fudurić Jelača, M., Lalić, M., Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike, 57 (12), 549-553, (2008).
- [7] R. E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International and the American Ceramic Society, 2002.
- [8] H. Schumann, Metallographia, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
- [9] M. Fudurić Jelača, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.